

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07180088 A**

(43) Date of publication of application: **18.07.95**

(51) Int. Cl

C25D 5/50

C23C 14/06

C23C 14/58

C25D 5/26

(21) Application number: **05325259**

(22) Date of filing: **22.12.93**

(71) Applicant: **KOBE STEEL LTD**

(72) Inventor: **HISAMOTO ATSUSHI
HASHIMOTO IKUO
IKEDA TSUGUMOTO**

(54) METHOD FOR REFORMING STEEL SURFACE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a surface-treated steel exhibiting excellent corrosion resistance even in an atmosphere contg. a highly corrosive gas such as a gaseous halogen by forming a coating layer consisting of the coexistent system of Cr oxide and Ti oxide or the oxides and Ti carbide on the steel surface.

CONSTITUTION: The metallic Cr layer and/or Cr compd. layer having $\geq 0.005\mu\text{m}$ thickness are formed on the surface of a Ti-contg. steel, then heat-treated at $\geq 600^\circ\text{C}$ in the atmosphere at 10^{-8} to 10^0 Torr or in the low

oxygen partial pressure atmosphere having the same oxygen activity to form a mixed coating layer consisting of Cr oxide and Ti carbide or the oxide, the carbide and Ti oxide is formed at the surface layer part.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 8 0 0 8 8

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 7 月 18 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C25D 5/50				
C23C 14/06		L 9271-4K		
14/58		A 8520-4K		
C25D 5/26		D		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平 5 - 3 2 5 2 5 9	(71) 出願人	0 0 0 0 0 1 1 9 9 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番 1 8 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 12 月 22 日	(72) 発明者	久本 淳 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	橋本 郁郎 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	池田 貢基 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 鋼材の表面改質方法

(57) 【要約】

【構成】 Ti 含有鋼の表面に、0.005 μ m 以上の厚さの金属 Cr 層および／もしくは Cr 化合物層を形成した後、 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ Torr の大気組成雰囲気下、若しくはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧ガス組成雰囲気下に、600℃以上の温度で加熱処理し、表層部に Cr 酸化物と Ti 炭化物、もしくはこれらと Ti 酸化物よりなる混合被覆層を形成する。

【効果】 鋼材の表面に、Cr 酸化物と Ti 酸化物、若しくはこれらと Ti 炭化物の共存系からなる特定厚さの被覆層を形成することによって、ハロゲン系ガスの様に強い腐食性を持ったガスの存在する雰囲気下においても、優れた耐食性を発揮する表面処理鋼材を提供し得ることになった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ti 含有鋼の表面に、 $0.005\mu\text{m}$ 以上の厚さの金属 Cr 層および／もしくは Cr 化合物層を形成した後、 $10^{-1}\sim 10^1$ Torr の大気組成雰囲気下、若しくはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧ガス組成雰囲気下に、 600°C 以上の温度で加熱処理し、表層部に Cr 酸化物と Ti 炭化物からなる混合層を形成することを特徴とする鋼材の表面改質方法。

【請求項 2】 Ti 含有鋼の表面に、 $0.005\mu\text{m}$ 以上の厚さの金属 Cr 層および／もしくは Cr 化合物層を形成した後、 $10^{-1}\sim 10^1$ Torr の大気組成雰囲気下、若しくはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧ガス組成雰囲気下に、 600°C 以上の温度で加熱処理し、表層部に Cr 酸化物と Ti 炭化物および Ti 酸化物よりなる混合層を形成することを特徴とする鋼材の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は鋼材の表面改質方法に関し、たとえば半導体製造装置等において使用される鋼材の表面に、腐食性の強い塩化水素、塩素、ふっ化水素等のハロゲン系ガスに対しても優れた耐食性を示す皮膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体製造分野においては、素子の高集積化が進むにつれて配線間隔にはサブミクロンの精度が要求される様になっている。その様な素子の加工に当たっては、微粒子や細菌が付着しただけでも回路が短絡し、製品不良となる。そのため、半導体の製造に使用されるガスや水は超高純度であることが要求され、またガスの使用に際しては導入ガス自体の高純度化だけでなく、配管や反応室もしくは処理室の壁面からの水分や不純物ガス、微粒子の発生を極力低減することが必要になる。

【0003】半導体製造装置用のガス配管には、従来より溶接性や一般耐食性の面から SUS 316L 等のオーステナイト系ステンレス鋼が使用されており、その表面を電解研磨処理等によって平滑化し、それにより吸着有効面積を減少して不純物ガス等の吸着や脱離を少なくしたものが用いられている。更に、電解研磨後酸化性ガス雰囲気中で加熱処理することによって表面に非晶質酸化皮膜を形成し、表面のガス放出量を低減したステンレス鋼部材（特開昭 64-87760 号）や、微粒子の発生源および不純物の吸着・放出場所となる非金属介在物量を極めて少なくさせたステンレス鋼管（特開昭 63-161145 号）も提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記のステンレス鋼管やステンレス鋼部材は、酸素や窒素等の腐食性のないガス雰囲気下ではそれなりの効果を発揮する

が、塩化水素、塩素、ふっ化水素等の高腐食性のハロゲン系ガス中では、その表面が比較的短期間のうちに腐食されるため腐食生成物がガスの吸着・放出場所となり、ガス純度の維持が困難になる。しかも、金属塩化物等の腐食生成物自体が微粒子となって離散し、汚染の原因となることも考えられる。また、この様な用途に一般鋼材を適用しようとする場合、その耐食性はステンレス鋼よりも明らかに劣るものであるから、耐食性の改善が必須となる。

【0005】一般に、乾燥したハロゲンガス中での鋼材の腐食は軽微であるといわれているが、実際には、ガス中にわずかに残存する水分の共存による腐食を完全に阻止することはできない。そのため半導体製造分野では、これらハロゲン系ガス中でも優れた耐食性を示す様な部材の開発が望まれている。

【0006】一方、SUS 316L よりも耐食性に優れた高 Ni 合金（ハステロイ等）を使用すれば、ハロゲン系ガスによる腐食も低減できるが、高 Ni 合金は極めて高価であり、またこの種の合金といえども腐食を完全に阻止できるとは限らない。

【0007】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、安価な鋼材を素材とし、その表面にハロゲン系ガス中での耐食性、特に水分とハロゲン系ガスが共存する様な厳しい腐食環境下でも優れた耐食性を発揮し得る様な保護皮膜を形成するための表面処理法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る表面改質方法の構成は、Ti 含有鋼の表面に、 $0.005\mu\text{m}$ 以上の厚さの金属 Cr 層および／もしくは Cr 化合物層を形成した後、 $10^{-1}\sim 10^1$ Torr の大気組成雰囲気下、若しくはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧ガス組成雰囲気下に、 600°C 以上の温度で加熱処理し、表層部に Cr 酸化物と Ti 炭化物、若しくはこれらと Ti 酸化物からなる混合層を形成するところに要旨を有するものである。

【0009】

【作用】本発明者等は、塩化水素の如く腐食性の強いハロゲン系ガスに対する耐食性の改善を目的として、種々の表面改質法について検討を重ねてきた。その結果、上記の様に、Ti 含有鋼の表面に、特定厚さの金属 Cr 層および／もしくは Cr 化合物層を形成した後、 $10^{-1}\sim 10^1$ Torr の大気組成雰囲気下、若しくはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧ガス組成雰囲気下に、 600°C 以上の温度で加熱処理すれば、耐食性の非常に良好な皮膜が形成されることをつきとめた。

【0010】Ti 酸化物は耐食性に優れたものであり、金属材料の耐食保護皮膜として利用できることは公知である（例えば特開平 4-9428 号や特開平 4-74900 号公報）が、完全な保護皮膜とするには、欠陥のな

いTi酸化物層を形成することが必要となる。しかしながら、通常のCVD法やPVD法等で欠陥のないTi酸化物層を形成することは容易でない。即ち、欠陥低減の為には被覆厚さを厚くする必要があるが、膜厚を増大させると膜応力が増大し、ついでには被覆層と鋼材素地との密着性が低下するため、期待される様な耐食性能は得られ難い。

【0011】また、Cr酸化物も、Ti酸化物と同様に優れた耐食性を有していることが知られており、金属材料の保護皮膜として利用されている（例えば特開平3-39498号や特開昭63-56319号等）が、上記Ti酸化物で指摘したのとほぼ同様の課題を残している他、厳しい腐食環境下で十分な耐食性を維持させることは容易でない。

【0012】ところが、本発明者等が耐食性の一層の向上を期して種々研究を重ねた結果、鋼材の表面に、Cr酸化物とTi炭化物の2成分、若しくはこれらとTi酸化物の3成分よりなる特定厚さの混合被覆層を形成してやれば、上記の様なハロゲン系ガス等を含む高腐食性雰囲気下においても格段に優れた耐食性が発揮されることが、そして、この様な高耐食性被覆は、前述の如くTi含有鋼の表面に、0.005 μ m以上の厚さの金属Cr層および／もしくはCr化合物層を形成した後、 10^{-1} ～ 10^{-4} Torrの大気組成雰囲気下、若しくはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧ガス組成雰囲気下に、600℃以上の温度で加熱処理することによって容易に得られることをつきとめた。

【0013】即ち、Ti含有鋼の表面に金属Cr層および／もしくはCr化合物層を形成してから適当な温度条件下に加熱処理すると、該金属CrまたはCr化合物が酸化を受けてCr酸化物が生成すると共に、鋼材中から拡散してくるTiおよび炭素の反応によって生成するTi炭化物と、Tiの酸化によって生成するTi酸化物が上記Cr酸化物層中に混入し、得られる被覆は、Cr酸化物とTi炭化物の2成分、あるいはこれらとTi酸化物およびTi炭化物の3成分よりなる混合被覆層となる。

【0014】これらCr酸化物、Ti炭化物およびTi酸化物は、前述の如く夫々に優れた耐食性を有しているが、上記Ti炭化物やTi酸化物の生成に当たり、それらはCr酸化物の微細な隙間を埋める様に生成し、被覆層を著しく緻密にする作用を発揮すると共に、Ti炭化物は鋼材との親和性が非常に良好であるため、その生成によって鋼素材と被覆層との密着性も著しく高められる。特に、被覆内に生成するTi炭化物は、鋼材内から拡散してきたTiと炭素との反応によって生成するものであり、その生成は鋼基材と被覆の境界部に集中的に生成する傾向があるので、該Ti炭化物は鋼材と被覆との密着性向上に大きく寄与する。そして、こうした被覆層の緻密化と鋼基材との密着性向上効果が相加的乃至相乗

的に好結果を及ぼして被覆の腐食性ガスに対する遮蔽効果が高められ、優れた耐食性が発揮されるものと考えられる。

【0015】この様に本発明では、金属Cr層および／またはCr化合物層を加熱処理することによってCr酸化物層を形成させる際に、鋼基材から拡散してくるTiと炭素によってTi炭化物を生成せしめ、或はこのときにTi酸化物を同時に生成せしめ、これらをCr酸化物層内に混入させることによって前述の様な複合効果を発揮させるものであり、上記Ti炭化物やTi酸化物は、被覆層の鋼基材との界面付近に生成し易いので、混合被覆全体としては、その下層側がTi炭化物リッチの多層構造もしくは傾斜組成構造となり易く、該Ti炭化物の密着性向上効果はより効果的に発揮されるが、本発明ではもとよりこの様な被覆構造に限定されるものではなく、Ti炭化物やTi酸化物がCr酸化物と共に被覆層全体に均一に分布したものであっても勿論構わない。

【0016】このときの加熱処理温度は、個々の鋼材特性に応じて適宜調整すべきであるが、Cr酸化物、Ti炭化物およびTi酸化物の生成を効率良く進めるには、少なくとも600℃以上に加熱する必要がある。加熱処理温度の上限は特に存在しないが、あまり高温にすると鋼材が熱劣化を起こすので、通常は1200℃程度以下に抑えるのがよい。例えば素材としてSUS316Lを使用する場合の好ましい加熱処理温度は600～1150℃の範囲である。

【0017】また加熱処理を行なうときの雰囲気は、適度の酸化性を維持しつつ炭化物の生成も併起させるため 10^{-1} ～ 10^{-4} Torrの大気組成雰囲気下、あるいはこれと同等の酸素活量の低酸素分圧雰囲気で行なうことが必要であり、加熱処理雰囲気の酸素活量が上記範囲未満では、酸化力不足によりCr酸化物やTi酸化物の生成が起こりにくくなり、逆に酸素活量が高くなり過ぎると被覆層が急速に成長し過ぎて、良好な被覆性状が得られず、また基材成分であるFeの酸化物が混入し、本発明の目的が有効に果たせなくなる。尚、加熱処理時間は特に限定されないが、通常は30分以上の処理で十分に目的を達成できる。

【0018】この時、被覆層をCr酸化物とTi炭化物主体としたい場合は 10^{-1} ～ 10^{-4} Torrで600℃～900℃の処理条件を採用するのがよく、またCr酸化物、Ti炭化物、Ti酸化物の3成分系としたい場合は 10^{-1} ～ 10^{-4} Torrで700℃～1150℃の処理条件を採用すればよい。

【0019】尚本発明では、前述の如く鋼材から拡散移行してくるTiと炭素によってTi炭化物とTi酸化物を生成させるものであるから、鋼素材は適量のTiと炭素を含有するものであることが必要であり、好ましくは0.1～1重量%程度のTiと、0.01～0.1重量%の範囲で且つTi含有量に対して1/2重量部以下の

炭素を含む鋼材を使用することが好ましい。

【0020】上記加熱処理によって生成するCr酸化物とTi炭化物およびTi酸化物は、それ自身と耐食性に優れたものであるが、本発明で期待するCr酸化物とTi炭化物、或はこれらとTi酸化物の効果は、上述の様に素地鋼材との密着性向上と表面被覆層の緻密化にあるので、こうした効果は、表面被覆層内にCr酸化物とTi炭化物あるいはこれらとTi酸化物が万遍なく共存する構成のほか、たとえば被覆の下層側がTi炭化物リッチで、上層側がCr酸化物リッチである様な多層構造や傾斜構造の被覆構成とすることも勿論有効である。

【0021】一方、上記被覆層におけるCr酸化物の生成源となる金属Cr層および/またはCr化合物層を鋼材表面に形成する手法としては、例えば真空蒸着法、PVD法、CVD法、イオンプレーティング法、電気めっき法等の様な手法を採用してもよいが、形成すべき金属Cr層および/またはCr化合物層の厚さは少なくとも0.005 μ m以上にしなければならない。しかしてこの皮膜厚さが0.005 μ m未満では、加熱処理後の被覆厚さも不十分となって満足のいく耐食性が得られなくなる。皮膜厚さの上限は特に存在しないが、あまり厚くするとコスト高になるばかりでなく、皮膜応力の増大によってクラックや剥離を起こし易くなるので、50 μ m程度以下、より好ましくは30 μ m程度以下に抑えるのがよい。尚Cr化合物としては、Crの水酸化物、塩化物等が例示される。

【0022】また、本発明によって形成される表面被覆層は上述の様に極めて耐食性に優れたものであるから、該被覆層が形成される鋼材としては、適量のTiと炭素を含有するものであれば種々の鋼材を用いることができ、一般の低・中炭素鋼はもとより、ステンレス鋼や各種の低合金鋼を使用することが可能である。またその形状も、最も一般的な板状物や管状物の他、線状物や棒状物あるいは異形成形物等に適用することができる。

【0023】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0024】実施例

表1に示す如く種々の鋼材の表面に、電気めっき法または真空蒸着法によって所定厚さの金属Cr層（もしくはCr化合物層）を形成した後、10⁻⁴Torrの雰囲気下に所定温度で30分間加熱処理することにより、Cr酸化物とTi炭化物またはこれらとTi酸化物の混合物からなる被覆層を形成した。また比較のため、Cr酸化物単独被覆材、Ti酸化物単独被覆材、Ti炭化物単独被覆材および未処理材を準備した。

【0025】得られた各供試材を、5%塩素-アルゴン混合ガス雰囲気中、350℃で10時間のガス腐食試験を行ない、腐食状態をその外観によって評価した。また、水分とハロゲン系ガスが共存する腐食環境を模擬して、40℃の5%NaCl水溶液中でアノード分極を行ない、孔食発生の有無によって耐食性を評価した。結果を表1に一括して示す。

【0026】

ガス腐食試験：◎ 腐食発生無し

○ 腐食発生面積率5%未満

△ 腐食発生面積率10%未満

× 腐食発生面積率10%以上

水溶液腐食試験：◎ 孔食発生無し

○ 孔食発生殆んど無し

△ 僅かに孔食発生

× 孔食発生有り

【0027】

【表1】

No.		基材種類 (Ti量および C量: 重量%)	表面被覆			加熱処理		被覆構造	被覆厚さ (μm)	耐食性	
			成分	形成法	厚み (μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	真空度 (Torr)			ガス腐食 試験	水溶液 試験
本 発 明	1	Ti:0.4% C:0.04%	金属Cr	電気めっき	0.45	1000	10^{-4}	Cr酸化物:50% Ti酸化物:30% Ti炭化物:17% (混合層)	0.5	○	○
	2	Ti:0.4% C:0.04%	金属Cr+ Cr水酸化物		5	1000	10^{-5}		5	○	○
	3	Ti:0.1% C:0.08%	金属Cr	スパッタリ ング	0.005	900	10^{-1}		0.008	○	○
	4	Ti:0.03% C:0.01%	Cr酸化物		30	800	10^{-7}	Cr酸化物:95% Ti酸化物:3% Ti炭化物 (2層構造)	30	○	○
	5	Ti:0.3% C:0.02%	金属Cr	真空蒸着	0.9	950	10^{-4}		1	○	○
	6	Ti:0.4% C:0.04%	金属Cr	電気めっき	0.9	800	10^{-4}	Cr酸化物:60% Ti炭化物:30% (混合層)	1	○	○
比 較 例	7	〃	〃	〃	0.9	800	10^{-4}		0.003	△	×
	8	Ti:0.1% C:0.08%	Ti炭化物	スパッタリ ング	0.1	550	10^{-7}	Ti炭化物	0.1	△	×
	9	〃	金属Cr	電気めっき	0.05	550	大気	Cr酸化物	0.05	△	×
	10		金属Cr+ Cr水酸化物	〃	0.003	600	10^{-2}	Cr酸化物:60% Ti酸化物:5% Ti炭化物:5% (混合層)	0.003	△	△

【0028】表1からも明らかである様に、本発明の規定要件を満足する実施例（No. 1～6）は、いずれも非常に優れた耐食性を有しているのに対し、規定要件を欠く比較例（No. 7～10）では、ガス雰囲気及び水溶液中のいずれの耐食性においても、実施例に比べて格段に劣るものであることが分かる。

【0029】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、Ti含有鋼の表面に金属Cr層および／もしくはCr化合

物層を形成してからこれを加熱処理して、Cr酸化物とTi炭化物もしくはこれらとTi酸化物よりなる特定厚さの混合被覆層を形成することによって、ハロゲン系ガスの様に強い腐食性を持ったガスの存在する雰囲気下においても、優れた耐食性を発揮する表面改質鋼材を提供し得ることになった。従って、この方法によって得られる表面改質鋼材は、例えば半導体製造装置用の配管材や処理用機器材料として有効に活用することができる。